

PCT/JP00/02874

0/049539

26.05.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/02874

REC'D 27 JUL 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年11月12日

Eku

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第323061号

出願人

Applicant (s):

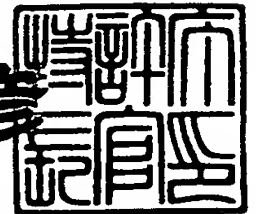
イビデン株式会社

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3054129

【書類名】 特許願

【整理番号】 991112P302

【提出日】 平成11年11月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 8/06

【発明者】

 【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 の 1 イビデン株式会社内

 【氏名】 周 延伶

【特許出願人】

 【識別番号】 000000158

 【氏名又は名称】 イビデン株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074332

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 藤本 昇

【選任した代理人】

 【識別番号】 100108992

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 大内 信雄

【選任した代理人】

 【識別番号】 100109427

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鈴木 活人

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 022622

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】	要約書	1
【プールの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化アルミニウムヒータ、及び窒化アルミニウムヒータ用抵抗体ペースト

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 窒化アルミニウム基板に抵抗体が設けられている窒化アルミニウムヒータにおいて、前記抵抗体が、貴金属粒子、二酸化ルテニウム及びガラスフリットからなることを特徴とする窒化アルミニウムヒータ。

【請求項 2】 貴金属粒子、二酸化ルテニウム、ガラスフリット、及び有機ビヒクルからなることを特徴とする窒化アルミニウムヒータ用抵抗体ペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体製品の製造過程で使用される窒化アルミニウムヒータ、及び窒化アルミニウムヒータ用抵抗体ペーストに関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

半導体製品は、例えば、シリコンウエハ上に樹脂をスピンコートし、これを露光、現像処理した後、ポストキュアさせるために、ウエハを加熱したり、CVDやプラズマエッチングのために、ウエハを加熱する必要があった。

このため、例えば、特開平 1 1 - 4 0 3 3 0 号公報などには、セラミック基板の表面に発熱体が形成されたヒータが提案されている。

かかるヒータの基板としては、従来、アルミナ製基板が用いられていたが、電気絶縁性に優れ、熱伝導率が高く且つ熱膨張率が低い窒化アルミニウム製の基板が注目されている。

【0003】

このような窒化アルミニウムに発熱体を設けるための抵抗体ペーストとして、従来、導電物質として貴金属粒子が混合された抵抗体ペーストが知られており、貴金属の中でも銀は、耐熱性に優れ、窒化アルミニウムとの密着性に優れていることから好ましい素材であるが、そのみでは抵抗が低いという欠点を有する。

従って、従来、銀に加えて白金やパラジウムを加えることが行われているが、これらの貴金属は高価であることから、更にガラスフリットなどの酸化物が適宜加えられている。

しかしながら、ガラスフリットなどの酸化物を加えると、ペーストの焼成時に、該酸化物が窒化アルミニウムと反応して高圧の窒素ガスが多量に放出されることにより抵抗体を窒化アルミニウムから浮き上がらせ、接着強度を低下させるという問題がある。

【0004】

例えば、特開平 4 - 3 0 0 2 4 9 号所載の窒化アルミニウムヒータ用抵抗体は、白金、パラジウム、銀、金から選ばれる 1 種以上の金属粉末と、結晶化温度が 7 0 0 ℃ 以上のガラスフリット ($\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラスなど) とからなり、焼成後の面積抵抗率が $0.5 \Omega/\square$ 以上 $10 \Omega/\square$ 以下の組成からなり、窒化アルミニウムに $4.5 \sim 7.0 \text{ kgf}/2 \text{ mm}$ の接着強度を以て接着するものであるが、かかる公報所載のものでは、窒素ガスによる接着強度の低下が生じていると推定される。

すなわち、 $4.5 \sim 7.0 \text{ kgf}/2 \text{ mm}$ 程度の接着強度では、十分に窒化アルミニウムに抵抗体が接着していると言える程のものではない。

【0005】

本発明は、このような点に鑑みて、窒化アルミニウム基板に、より強固に抵抗体が接着された窒化アルミニウムヒータを提供することを課題とする。

さらに、本発明は、焼成した際に接着強度に優れる窒化アルミニウムヒータ用抵抗体ペーストを提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究した結果、貴金属に二酸化ルテニウムを混合してペーストとし、これを窒化アルミニウム基板に焼き付けることにより、接着強度の優れた抵抗体が形成されるという知見を得、本発明を完成させた。

【0007】

すなわち、本発明は、窒化アルミニウム基板に抵抗体が設けられている窒化アルミニウムヒータにおいて、前記抵抗体が、貴金属粒子、二酸化ルテニウム及びガラスフリットからなる窒化アルミニウムヒータに係る。

また、本発明は、貴金属粒子、二酸化ルテニウム、ガラスフリット、及び有機ビヒクルからなる窒化アルミニウムヒータ用抵抗体ペーストに係る。

【0008】

一般に、ガラスフリットなどの酸化物を含む抵抗体ペーストを焼結すると、例えば、 $AlN + PbO \rightarrow Al_2O_3 + Pb + N_2 \uparrow$ の反応が起こるが、二酸化ルテニウムを加えることにより、 $2RuO_2 + 2PbO \rightarrow Ru_2Pb_2O_6$ や、 $2RuO_2 + Bi_2O_3 \rightarrow Ru_2Bi_2O_7$ などの反応により、窒素ガスの発生を抑制すると考えられる。

また、 $Ru_2Pb_2O_6$ や $Ru_2Bi_2O_7$ などのルテニウム、ガラスフリット及び酸素からなる複化合物は、窒化アルミニウム基板と抵抗体（金属焼結体）の間の界面に存在し、両者の接着を補完する働きがあると考えられる。

これによって、抵抗体の窒化アルミニウム基板に対する接着強度は、 $14 \sim 17 \text{ kgf} / 2 \text{ mm}^2$ 程度となり、極めて大きくなることが確認された。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明の窒化アルミニウムヒータ用抵抗体ペーストは、銀を主成分とする貴金属粒子と二酸化ルテニウムとガラスフリットと有機ビヒクルとからなるものである。

上記貴金属粒子としては、銀、及びこれを除く貴金属として金、白金、パラジウムから選ばれる少なくとも1種が用いられ、2種以上用いる場合には、各貴金属粒子の混合物や、各貴金属の合金粒子から構成されていてもよい。

該貴金属粒子の平均粒径は、小さ過ぎると酸化しやすく、一方、大き過ぎると焼結し難く且つ抵抗値が高くなることから、概ね $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度の大きさのものをを用いることが好ましい。

また、貴金属粒子の形状は特に限定されず、球状、鱗片状、球状と鱗片状の混合物などを使用することができるが、中でも、窒化アルミニウムとの密着性の良

さという観点から鱗片状が好ましい。

ペーストに含まれる貴金属粒子は、通常、銀のみを用いることによりコストなどの面で有利となるが、銀のみを用いて所望の抵抗値を得ることができない場合には、適宜の割合で金白金パラジウムなどの銀以外の貴金属を配合すればよく、その配合比は適宜決定すればよい。

尚、上記貴金属粒子には、本発明の効果を損なわない範囲で、ニッケル、銅、亜鉛などの卑金属粒子を微量に混合してもよい。

【0010】

上記二酸化ルテニウムは、ペースト中に含まれている酸化物と反応して、窒素ガスの発生を抑制するものである。

【0011】

また、上記ガラスフリットとしては、例えば、 $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}_2$ 系ガラスを主として用いることができる。

ガラスフリットの組成については特に限定されないが、例えば、フリット全量に対し SiO_2 が 1～30 重量%、 B_2O_3 が 5～50 重量%、 ZnO_2 が 20～70 重量% の範囲で配合することが好ましく、これに加えて、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 PbO 、 CdO 、 Cr_2O_3 、 CuO 、 Bi_2O_3 、 TiO_2 などの酸化物やビスマス単体などのうちから選ばれた少なくとも 1 種を適宜混合してもよい。

前記ガラスフリットは、非晶質体であることが好ましく、又、ガラス軟化点温度は、300～650℃ が好ましい。これが低すぎると抵抗体の焼き付け時に滲みが出てパターン間ショートを引き起こし、高すぎると密着強度が得られない。

【0012】

上記有機ビヒクルは、貴金属粒子などの混合物を窒化アルミニウムに塗布するため、これらをペースト化するものであり、公知のものを用いることができる。

このような有機ビヒクルとしては、エチルセルロース、メチルセルロース、アクリル系樹脂などの樹脂バインダーと、 α -テルピオーネ、ブチルカルビトールなどの溶剤とからなるものなどが例示される。

【0013】

ペーストを構成する各物質の配合比は特に限定されるものではないが、ペース

ト全量に対して貴金属粒子が55～80重量%、二酸化ルテニウムが0.5～10重量%、ガラスフリットが5～20重量%、樹脂バインダーが1～10重量%、溶剤が10～30重量%の範囲で配合されていることが好ましい。

【0014】

本発明に係る抵抗体ペーストは、例えば、図1に示すように、円盤状の窒化アルミニウム基板1の一面1a（例えば、基板の表面や、基板の内部の面など）に、スクリーン印刷法などの適宜の手段で所定形状に塗布される。

そして、このものを窒素雰囲気下で約700～900℃程度で焼き付けることにより密着し、窒化アルミニウム基板に抵抗体2（発熱体）が形成された窒化アルミニウムヒータが製造される。

尚、抵抗体2の酸化を防止するため、その表面に、金、銀、パラジウム、白金、ニッケルなどの非酸化性金属からなる金属層を被覆することは好ましい。

【0015】

上記窒化アルミニウム基板1と抵抗体2の接着面には、二酸化ルテニウムと酸化物との反応の結果、図2に示すように、界面にルテニウム、ガラスフリット及び酸素からなる複合化合物3が生じ、かかる複合化合物3により、抵抗体2が窒化アルミニウム基板1に強固に接着することとなる。

ところで、窒化アルミニウムとガラスフリット中の酸化物が反応してアルミナが発生するが、この反応自体は、窒化アルミニウム基板を部分的に溶解させて、アルミナが溶解した凹部に入り込むため、窒化アルミニウム基板と抵抗体との密着性を改善するものである。しかしながら、このような反応では窒素が発生してしまうため、これが抵抗体を押し上げてしまい、図3（b）に示すように、大きな剥離を招く。

本発明では、酸化ルテニウムによって窒素が大量に発生し過ぎないように制御するため、図3（a）に示すように、窒化アルミニウム基板と抵抗体とを密着させるのである。

【0016】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて更に詳述する。

【0017】

＜ペーストの調整＞

貴金属粒子、二酸化ルテニウム、ガラスフリット、樹脂バインダー（エチルセルロース）及び溶剤（ α -テルピオール：ブチルカルビトール＝2：8（vol比）の混合物）を十分に混練して、実施例1～4及び比較例の抵抗体ペーストをそれぞれ作製した。

尚、各ペーストの組成は、表1に示す通りであり、又、貴金属粒子としては、平均粒径4.5 μm で、鱗片状のものを用了。

表1中、組成はペースト全量に対する重量％で示す。

【0018】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例
Ag	56.5	50.4	50.5	49.2	53.5
Pd	10.3	16.4	—	—	—
Pt	—	—	7.4	17.6	10.3
SiO ₂	1.1	0.9	1.6	0.7	1.5
B ₂ O ₃	2.5	2.2	4.1	1.8	4.0
ZnO	5.6	4.8	7.0	3.9	8.0
PbO	0.6	0.5	1.0	0.4	1.4
RuO ₂	2.1	3.5	7.1	5.1	—
樹脂バインダー	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
溶剤	17.9	17.9	17.9	17.9	17.9
引張強度 (kgf/2mm \square)	16.4	17.3	14.5	16.8	4.1
面積抵抗 (m Ω / \square)	150	400	300	450	200

【0019】

＜試験体の作製＞

窒化アルミニウム粉末（平均粒径1.1 μm ）100重量部、イットリア（平均粒径0.4 μm ）4重量部、及びアクリル系樹脂バインダー12重量部に、ア

ルコールを混練し、スプレードライヤ法によって顆粒状粉末を得、これを成型用金型に投入し、平板状に成形して成形体を得た。この成形体に、半導体ウエハ支持ピンを挿入するための挿通孔と、熱電対を埋め込むための凹部とをドリル加工によって穿設した後、約 $1,800^{\circ}\text{C}$ 、 200 kg/cm^2 下でホットプレスし、厚さ 3 mm の窒化アルミニウム焼結体を得た。このものを直径 210 mm の円状に切り出して円盤状のヒータ用の窒化アルミニウム基板とした。

この基板に、上記実施例及び比較例のペーストを、図 1 に示した抵抗体 2 の形状になるように、スクリーン印刷法により塗布し、この基板を窒素雰囲気下で 850°C 下で焼成し、ペーストを焼き付けることによって窒化アルミニウムヒータを得、これを試験体とした。

尚、何れの試験体も、抵抗体の厚みは約 $5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、幅は約 2.4 mm であった。

【0020】

試験例 1

各試験体について、抵抗体の引張強度を測定した。測定方法は、 2 mm 角について 90° 度ピールテストで行った。ピールテストには、島津製作所製のオートグラフを使用し、 5 mm/分 の引張り速度で試験した。

試験例 2

さらに、各試験体について、抵抗体の面積抵抗率を測定した。面積抵抗率は、厚さ $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、幅 5 mm 、長さ 5 cm の抵抗体の抵抗をマルチメーターで測定して計算した。

それぞれの結果を表 1 に示す。

【0021】

【発明の効果】

以上のように、本発明に係る窒化アルミニウムヒータは、窒化アルミニウム基板に、抵抗体が極めて強固に接着されているので、耐久性や信頼性などに優れ、その工業的利用価値が向上する。

また、本発明に係る窒化アルミニウムヒータ用抵抗体ペーストは、それを窒化アルミニウムに焼き付けることにより、上記効果を有する窒化アルミニウムヒータ

タを得ることができる。

尚、該ペーストとして、銀を主成分した場合には、耐熱性に優れ、又、材料コストの低減も図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 窒化アルミニウム基板に抵抗体が形成された窒化アルミニウムヒータを示す平面図。

【図 2】 図 1 の A - A 線の一部省略断面図。

【図 3】 (a) は、二酸化ルテニウムを含有する抵抗体と窒化アルミニウム基板との接着状態を示す電子顕微鏡写真、(b) は、二酸化ルテニウムを含有しない抵抗体と窒化アルミニウム基板との接着状態を示す電子顕微鏡写真。

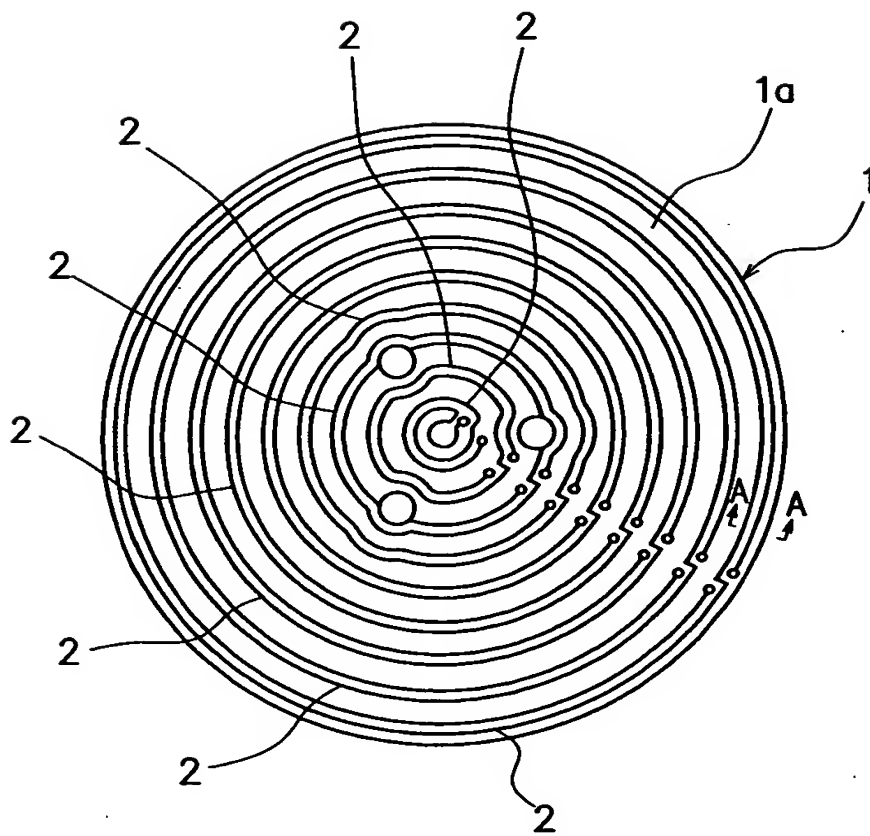
【符号の説明】

1 … 窒化アルミニウム基板、 2 … 抵抗体、 3 … 複合化合物

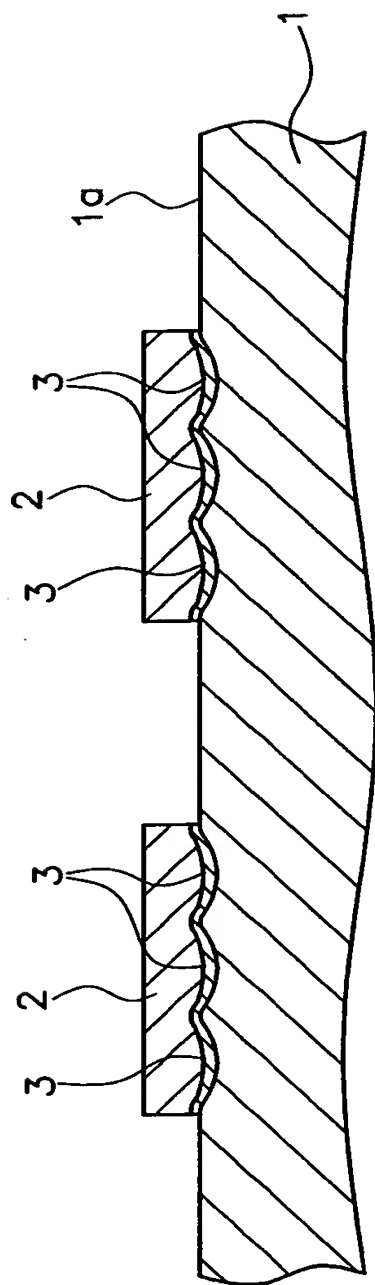
【書類名】

図面

【図 1】

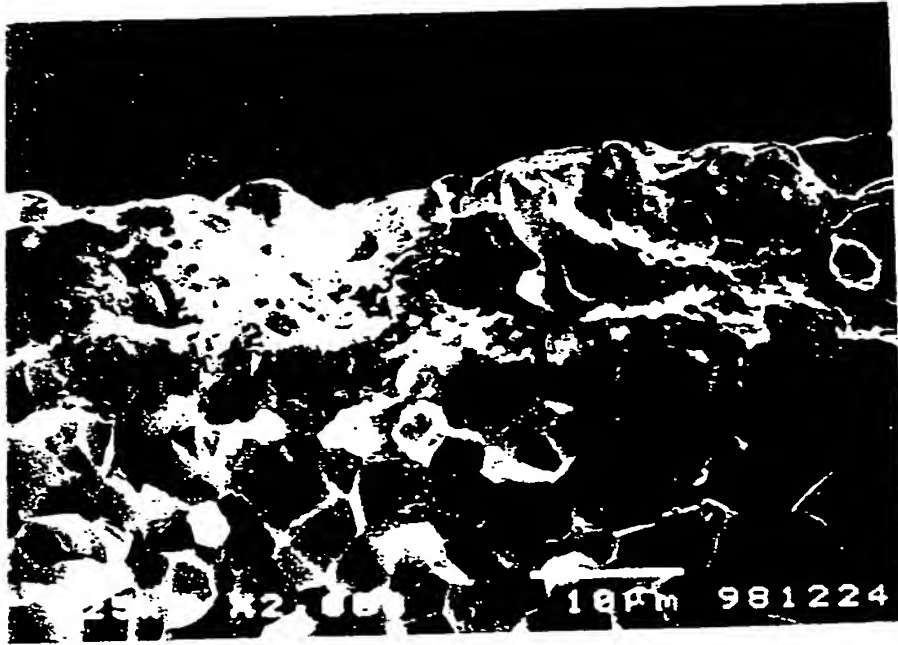


【図 2】

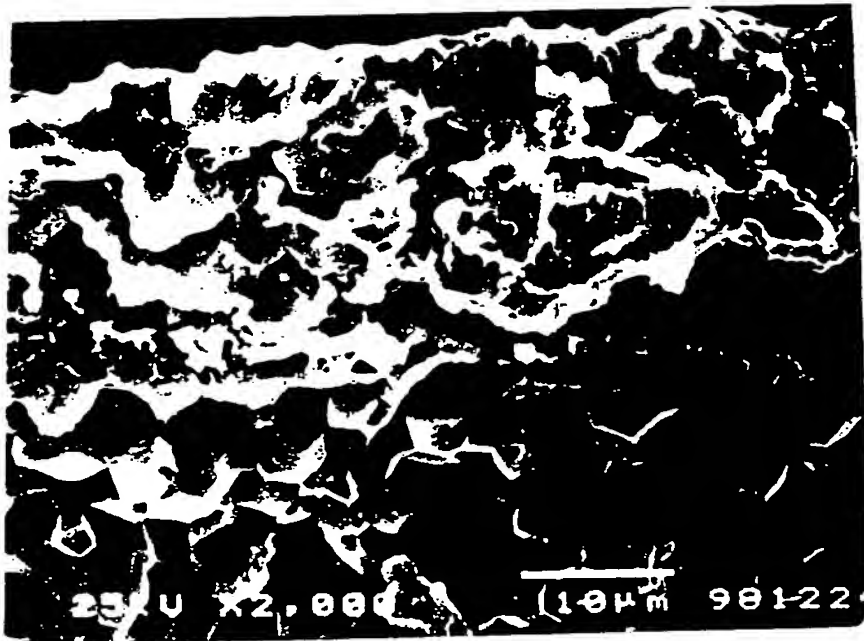


【図3】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、窒化アルミニウム基板に、より強固に抵抗体が接着された窒化アルミニウムヒータを提供することを課題とする。

【解決手段】 窒化アルミニウム基板 1 に抵抗体 2 が設けられている窒化アルミニウムヒータにおいて、前記抵抗体 2 が、貴金属粒子、二酸化ルテニウム及びガラスフリットからなる窒化アルミニウムヒータに係る。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000158]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
氏 名	イビデン株式会社